

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Masaakira HORINO et al.

Serial Number: Not Yet Assigned

Filed: April 13, 2004

For: SEBUM-ADSORBENT POWDER AND USE THEREOF

Attorney Docket No.: 042303

Customer No.: 38834

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

April 13, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2003-114156, filed on April 18, 2003**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,  
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP



John P. Kong  
Reg. No. 40,054

1250 Connecticut Avenue, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20036  
Tel: (202) 822-1100  
Fax: (202) 822-1111  
JPK/II

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 8 日  
Date of Application:

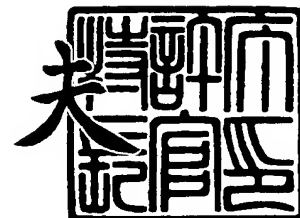
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 4 1 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 4 1 5 6 ]

出      願      人                      三好化成株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 1 0 7

【書類名】	特許願
【整理番号】	P7364GN
【提出日】	平成15年 4月18日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	A61K 7/00
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県相模原市大野台 1－2 3－1 2
【氏名】	堀野 政章
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県鴻巣市東 4－2－3 6 ガーデンストリーム鴻巣 3 0 7 号
【氏名】	荒川 剛
【特許出願人】	
【識別番号】	391024700
【氏名又は名称】	三好化成株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100080816
【弁理士】	
【氏名又は名称】	加藤 朝道
【電話番号】	045-476-1131
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	030362
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0009683
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮脂吸着性粉体及びその使用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧料の粉体に使用可能な基体と、当該基体の表面上に接して存在するハイドロキシアパタイト層と、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に接して存在する酸化亜鉛層とを有する粉体であって、当該粉体の全重量に対し、前記ハイドロキシアパタイトを 5～30%（重量）、前記酸化亜鉛を 10～50%（重量）、それぞれ含有することを特徴とする粉体。

【請求項 2】

化粧料用である請求項 1 記載の粉体。

【請求項 3】

皮脂成分吸着性を有する請求項 1 記載の粉体。

【請求項 4】

基体が無機粉体であり、粘土鉱物、金属水酸化物、金属酸化物、及びこれら複数の複合体並びにこれら 1 種以上と有機粉体との複合体の何れかである請求項 1 記載の粉体。

粘土鉱物は合成物でもよい。

【請求項 5】

酸化亜鉛が低結晶性酸化亜鉛及び非晶質酸化亜鉛の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の粉体。

【請求項 6】

酸化亜鉛が、シェラーの式で求めたときに大きくとも 1000 Å の結晶サイズを有する請求項 1 又は 5 記載の粉体。

【請求項 7】

基体が、薄片状、鱗片状、板状及び棒状の何れかの形状を有する請求項 1 記載の粉体。

【請求項 8】

ハイドロキシアパタイトの層の厚みが、0.05～10 μm である請求項 1 記

載の粉体。

【請求項 9】

ハイドロキシアパタイトの粒子が針状粒子で構成され、その長径及び短径が、それぞれ  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  及び  $0.01 \sim 0.06 \mu\text{m}$  である請求項 1 記載の粉体。

【請求項 10】

基体の平均粒子径が  $0.1 \sim 600 \mu\text{m}$  であり、酸化亜鉛の平均粒子径が  $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$  である請求項 1、8 又は 9 記載の粉体。

【請求項 11】

基体の平均粒子径が  $0.1 \sim 600 \mu\text{m}$  であり、酸化亜鉛の平均粒子径が  $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$  であり、ハイドロキシアパタイトの粒子が針状粒子で構成され、その長径及び短径が、それぞれ  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  及び  $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$  である請求項 1 記載の粉体。

【請求項 12】

酸化亜鉛の比表面積が、 $105 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$  である請求項 1、10 又は 11 記載の粉体。

【請求項 13】

請求項 1～3 何れか一に記載の粉体を含有することを特徴とする化粧品。

【請求項 14】

当該粉体を  $0.01 \sim 90$  重量% 含有する請求項 13 記載の化粧品。

【請求項 15】

請求項 1 又は 3 記載の粉体を含有することを特徴とする皮脂吸着剤。

【請求項 16】

請求項 1 又は 3 記載の粉体を含有することを特徴とする体臭消臭剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、皮脂吸着性において特に優れた新規粉体及びそれを使用した化粧品、皮脂吸着剤、体臭消臭剤等に関する。更に詳しくは、本発明の粉体は、化粧品

の粉体に使用可能な基体と、当該基体の表面を被覆するハイドロキシアパタイトと、更にその表面を被覆する酸化亜鉛とを含む複合粉体であり、特に化粧料、皮脂吸着剤、体臭消臭剤等に適しており、これを使用して化粧料、皮脂吸着剤、体臭消臭剤等を提供することができる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

皮膚から分泌される皮脂は正常に角化している肌の角層にエモリエント効果を付与し、更に外部からの有害物質や細菌の浸入を防ぎ体内からの水分等の物質の放出を制御している。しかし、過剰な皮脂の分泌は皮膚に塗布された化粧膜の経時変化による「むら」、「てかり」、「よれ」、「くすみ」、「消失」等の諸現象をもたらす「化粧くずれ」の原因にもなる欠点を有すると共に大気中の酸素により過酸化物を生成する原因にもなる。過酸化物の生成は光劣化油脂と同様で、これらの刺激物が皮膚に浸入すると炎症や、角化異常を起こしたり、シミ、ソバカスの原因になるので、肌に負担をかけずに肌の安全性を配慮した皮脂の効果的処理のための技術開発が望まれている。

#### 【0003】

既に、化粧持ちを良くする視点から種々の検討がなされて来ている。例えば、多孔質シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、結晶性セルロース等の高吸水性、吸油性の物質を化粧料に配合した場合、肌上の水分や皮脂成分を吸着してしまい、肌のエモリエント成分が不足し、肌の乾燥感やつっぱり感、更には肌のかゆみを引き起こす。この現象は、特に乾燥肌や普通肌が多く、中でも特にオフィス業務等で、汗や皮脂があまり分泌し難い環境で生活する人々に発生し易い。脂性肌にこれらの物質を適用した場合、これらの物質は過剰の皮脂により光沢を呈し、化粧仕上りで「てかり」現象が顕著に出てくる欠点がある。また、脂性乾燥肌や普通肌であっても、油性ファンデーション等の油性製品を使用する場合においては、油性製品中に配合されている油分（油剤）による濡れ現象の進行により、前記同様、光沢を呈し、化粧仕上りで「てかり」現象が出てくる。

#### 【0004】

化粧持ちをより向上させるためにフッ素処理粉体を配合した化粧料が提案され

ているが、これらを用いた化粧料は皮脂や、汗に濡れないものの撥水、撥油性が強いいため、肌への付着量が少なく、肌上で粉体が上滑りして化粧膜が「よれる」という現象が見られ、メイクアップ効果を損なうことになる。

#### 【0005】

シリコーン処理粉体を用いた化粧料は撥水性が高く、耐汗性、耐水性も有している。しかしながら、シリコーン油や、粉体の表面処理に適用されるシリコーン油、またその誘導体は基本的にシリコーン油の持つ基本構造に由来し、耐油性が低い。そのために脂性肌や脂性乾燥肌では過剰な皮脂の分泌により顔全体が化粧くずれを起こしたり、普通肌では顔面のTゾーンやVゾーンの化粧くずれが避けられず、故に皮脂の分泌による化粧くずれの防止は難しい。

#### 【0006】

化粧持ちの向上を図るために皮膜形成高分子の活用がある。その代表的な物質として、アクリル-シリコーン系グラフト重合体が提案されている。これは、分子鎖片末端にラジカル重合性を有するジメチルポリシロキサン化合物とアクリレート又はメタアクリレートを主体とするラジカル性重合モノマーとをラジカル重合により製造され得るもので、耐水、耐油性に優れた化粧膜を形成し非水系ファンデーションに実用化されている。しかし、これらを用いた化粧料は肌の閉塞性という観点から、肌表面の健康な生体反応を考慮すると皮膚生理面で課題を残している。また、皮膜形成能を有効的に利用できないパウダー製品においては化粧持ちの向上が図り難いという欠点がある。

#### 【0007】

更に、基体にアモルファス（非晶質）状酸化亜鉛を被覆した酸化亜鉛被覆物が提案され、脂肪酸固化能を損うことなく延展性が良い粉体及びそれを用いた皮膚外用剤が報告されている（特許文献1参照。）。しかしながら、この酸化亜鉛被覆物のオレイン酸吸着量は通常多孔質シリカの場合と略同程度であり、格別遊離脂肪酸の吸着に優れているものではない。また、人工皮脂の吸着量も多孔質シリカベースよりも低く、更には脂肪酸固化時間が略30分も要することから、特に脂性肌や超脂性肌への対応が困難という欠点を有している。

#### 【0008】

一方、粘土鉱物の層間に1種乃至は2種以上の酸化物及び／又はそれらの水酸化物を包接した化合物か遊離脂肪酸のみを選択的に吸着する層間金属包接化合物が報告されている（特許文献2参照。）。この素材は水膨潤性粘土鉱物を使用し、ゾル状態中での反応で製造され、その実施例の記載からも理解されるように希薄な溶液での反応が行われる。そのために、この方法はバッチ当りの製造コストが高くなり、経済的に非常に不利である。更には、ゾル状態で反応を行うために、脱液、洗浄、乾燥の通常の工程では洗浄が極めて遅く、多大な時間の浪費のみならず、得られた製品が非常に強い凝集を起こし、期待した性能が得られず、凍結乾燥が必須条件であり非常にコスト高になるという欠点もある。また、粘土鉱物の層間にALのピラーを形成させるが、このときの粘土鉱物のロットブレやピラーの生成状態により、インターカレートされる酸化物又は水酸化物の含量のバラツキが大きく、常に安定した品質が得られ難いといった欠点を有している。

#### 【0009】

以上のような状況下に、本発明者等の一部により、上記課題を解決するものとして、基体の粒子表面にハイドロキシアパタイト層を有し、その表面に酸化亜鉛層を有する複合粉体が提案されている（特許文献3参照。）。これは皮脂吸着性に優れ、抗菌効果や、体臭成分を吸着する特性も有していることが報告されている。この粉体は皮脂吸着性を有する化粧料等として現在使用されているが、例えば、化粧持ちの向上、「てかり」現象の抑制、使用感の向上等、化粧料としての性質（化粧効果）や、不飽和脂肪酸や皮脂の吸着性を更に改良することが期待されている。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平9-227792号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-87420号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-20218号公報

##### 【非特許文献1】



伊崎誠一，「体臭とは何かーその原因と予防」，FRAGRANCE JOURNAL，  
1990-7，P.22-26(1990)

【非特許文献 2】

山村雄一，「体臭」，“現代皮膚科学大系2B” 全身と皮膚2，山村雄一，  
久木田淳，佐野栄春，清寺真編，中山書店，東京，1981，163

【非特許文献 3】

Fragrance Journal，p144-148，1999年1月号

【非特許文献 4】

大畠好博，「最近の体臭防止製品の動向と課題」，FRAGRANCE JOURNAL  
，1990-7，P.61-69(1990)

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記特許文献 3 の複合粉体を更に改良した粉体、即ち化粧料としての性質（化粧効果）や、不飽和脂肪酸や皮脂の吸着性が更に改良された粉体を提供することである。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は前記課題を解決すべく前記特許文献 3 に記載された粉体について詳細に調査検討を行った結果、従来品に対し酸化亜鉛の使用比率（含有率）を大幅に増加することにより、詳しくは 1 0 ～ 5 0 %（重量）の範囲で使用する（含有させる）ことにより、化粧料としての性質（化粧効果）や、遊離脂肪酸（特に不飽和脂肪酸）や皮脂の吸着性、それらの脂肪酸に対する固化能を更に改善（改良）し、上記課題を解決することができることを見出し、この知見に基づいて本発明が完成されるに至った。

【0 0 1 3】

即ち、本発明は化粧料の粉体に使用可能な基体と、当該基体の表面上に接して存在するハイドロキシアパタイト層と、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に接して存在する酸化亜鉛層とを有する粉体であって、当該粉体の全重量に対し、前記ハイドロキシアパタイトを 5 ～ 3 0 %（重量）、前記酸化亜鉛を 1 0 ～ 5

0% (重量)、それぞれ含有することに特徴を有する粉体に存する。また、当該粉体は化粧料用の粉体に好適である、即ち、これを配合して化粧料とすることが可能であるし、またその他の分野に適用することも可能である。例えば、皮脂成分を吸着する特性や体臭を消臭する効果を有するのでこれを含有する皮脂吸着剤や体臭消臭剤等にも使用可能であり、これらも本発明に含まれる。

#### 【0014】

尚、本発明の粉体においては、上記構成を有する前記三成分（基体、ハイドロキシアパタイト及び酸化亜鉛）を上記組成比率で含んでおればよく、本発明で得られる効果を有する限り、また本発明の目的を阻害しない限り、更に他の成分を含んだり、他の構成を含むことができる。これらも当然のことながら本発明の粉体に含まれる。

#### 【0015】

尚、皮脂吸着剤とは動物、特にヒトの皮脂を吸着し、或いは固化、固定化するために使用する物質（剤）である。また、体臭消臭剤は、動物、特にヒトの皮膚を介し、或いは表皮細胞に由来して発生する不快な臭い（汗や微生物の作用等による）等のために臭いを発する成分の少なくとも1種を吸収、固化、固着し、臭いを減じるために使用する物質である。特に体臭消臭剤については、皮膚化粧料中に当該粉体を配合して使用する場合と、化粧料とは別にその目的のために配合して使用する場合とが存在する。

#### 【0016】

本発明において体臭成分には動物、特にヒトの体から発する広い概念の体臭成分が含まれる（非特許文献1、2等参照。）。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明には、化粧料の粉体に使用可能な基体と、当該基体の表面上に接して存在するハイドロキシアパタイト層と、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に接して存在する酸化亜鉛層とを有する粉体であって、当該粉体の全重量に対し、前記ハイドロキシアパタイトを5～30%（重量）、前記酸化亜鉛を10～50

% (重量)、それぞれ含有する粉体 (複合粉体)、即ち本発明の粉体等が含まれる。以下、本発明の粉体を中心に説明するが、これに限定されることはない。

#### 【0018】

(本発明の粉体)

本発明の粉体 (複合粉体) は、前記基体の表面上に接して存在するハイドロキシアパタイト層と、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に接して存在する酸化亜鉛層とを特定の組成比率で有するという基本構成を有している。酸化亜鉛として、好ましくは低結晶性酸化亜鉛又は非晶質酸化亜鉛やその混合体を使用される。これを上記ハイドロキシアパタイト層に被覆して粉体 (複合粉体) を構成した場合には、化粧料に特に有用な粉体とすることができる。ここで、基体とは化粧料に使用可能な粉体であり、この中には無機及び有機粉体が含まれ、無機-無機、有機-有機、無機-有機等の各種複合粉体の形態でも使用される。無機粉体としては粘土鉱物や金属酸化物、金属水酸化物や、これらを含んだ複合体を挙げることができ、また、これら1種以上と有機粉体との複合体も挙げることができる。有機粉体としては、各種化粧料の基体に使用可能な有機粉体を使用することができる。また、前記粘土鉱物には当然のことながら天然品や合成粘土鉱物も含まれる。更に、これら有機粉体と無機粉体の複合体、即ち有機-無機複合粉体も使用可能である。これらの粉体は、化粧料等を使用する場合、その1種又は2種以上を併用することができることは言うまでもない。

#### 【0019】

その粒子形状には特に制限は無い。例えば、薄片状、鱗片状、板状、球状、紡錘状、X状、星形状、花卉状、ヒトデ状、リボン状、針状、半球状、棒状等、各種の形状が挙げられる。素肌表面と同じ反射光曲線が得られ易い点で、薄片状、鱗片状、板状、棒状等の形状が特に好ましい。

#### 【0020】

その基体に使用する粉体粒子の大きさとしては平均粒子径で表して、好ましくは0.1~600  $\mu\text{m}$  程度、より好ましくは0.3~140  $\mu\text{m}$  程度、更に好ましくは1~80  $\mu\text{m}$  程度、最も好ましくは2~50  $\mu\text{m}$  程度が選択される。

#### 【0021】

本発明において基体を使用する場合の粘土鉱物（合成物も含まれる。）としては、カオリナイト、デッカイト、ナクライト、ハロイドサイト、アンチゴライト、クリソタイル等のカオリン族、パイロフィライト、モンモリロナイト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ベントナイト等のスメクタイト族、セリサイト、白雲母、黒雲母、リチア雲母、金雲母、合成雲母、合成セリサイト等のイライト族、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム等のケイ酸塩、タルク、蛇紋石等のマグネシウムシリケート族等やゼオライト（天然及び合成品を含む。）、その他トルマリン（電気石）等を挙げることができる。基体に金属酸化物を使用する場合、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化セリウム等の単一成分粉体や、その他オキシ塩化ビスマス、硫酸バリウム等が挙げられ、特に板状又は鱗片状の形状を有するものが望ましい。複合体の形態で使用することもできる。特に、複合酸化物としては、シリカー酸化チタン、シリカー硫酸バリウム、シリカー酸化亜鉛、シリカー酸化チタン－シリカ、シリカー酸化セリウム－シリカ、シリカー酸化亜鉛－シリカ等のマルチレイヤー複合体、チタンマイカ、酸化チタン－シリカ、酸化チタン－ガラスフレーク、着色無機顔料－酸化チタン－マイカ、有機顔料－チタンマイカ；虹彩箔パール顔料、酸化チタン－硫酸バリウム、酸化チタン－タルク、酸化亜鉛－マイカ、酸化亜鉛－タルク、オキシ塩化ビスマス－マイカ、酸化チタン－酸化セリウム－アルミナ－タルク、酸化チタン－酸化ジルコニウム－アルミナ－シリカ、酸化チタン－アルミナ－シリカ－タルク及びそれらの表面に水酸アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、シリカ、硫酸バリウムを施した複合粉体や、酸化チタン内包PMMA、酸化亜鉛内包PMMA、酸化セリウム内包PMMA、染料内包ポリスチレン、有色顔料内包PMMA等の硬質カプセル等が挙げられる。

#### 【0022】

基体として有機粉体を使用する場合の例としては各種化粧料に使用可能な粉体が挙げられ、例えばナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピンパウダー、ポリスチレンパウダー、酢酸ビニルパウダー、ポリメタアクリル酸エステルパウダー、ポリアクリルニトリルパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリ

コーン樹脂パウダー、シリコンエラストマーパウダー、セルロースパウダー等を使用することができる。有機-無機の複合粉体を使用する場合には、その例としてポリエチレン-酸化亜鉛、ポリエチレン-酸化チタン、ポリエチレン-水酸化アルミニウム、ポリエチレン-水酸化アルミニウム-PMMA等を挙げることができる。また、有機-有機の複合粉体を使用する場合には、ナイロン-セルロースを採用することができる。

#### 【0023】

本発明に使用するハイドロキシアパタイト (hydroxy apatite) には特に制約は無い。 $\text{Ca}/\text{P}=0.5\sim 2.0$  (モル比) で、アパタイト構造を有する磷酸カルシウムと定義され (非特許文献3参照。)、このような磷酸カルシウムを使用することができる。

#### 【0024】

基体の表面を被覆するハイドロキシアパタイトは遊離脂肪酸、特に不飽和脂肪酸を特異的に吸着する作用がある。この遊離脂肪酸は皮脂の融点を特異的に低下させる作用により化粧くずれ助長の一因になっていると推測される。ハイドロキシアパタイトは遊離脂肪酸の固化能を有しないものの、皮脂から分泌される遊離脂肪酸を吸着し、皮脂の融点の低下による化粧くずれの防止と、皮膚から分泌される皮脂の酸化により生成する過酸化物の生成を抑制することにより肌を清潔に保つ役割を果たす。

#### 【0025】

基体の表面を被覆したハイドロキシアパタイトは熱処理をすることにより、より結晶性度は高くなり、熱処理の温度が高ければ高い程、その結晶性は高くなる。特に、熱処理の温度  $1000^{\circ}\text{C}$  の場合には、ハイドロキシアパタイトの結晶性が非常に高く、かつハイドロキシアパタイトの細孔径が約5倍程大きくなり、細孔量も減少傾向がみられる。したがって、遊離脂肪酸の吸着量は熱処理温度と逆相関にあるため、熱処理を施さない方が好ましい。

#### 【0026】

使用するハイドロキシアパタイトには前記の通り制約は無いが、その例として安全性の面で好ましくは  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$  等である。

$\text{PO}_4)_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等を挙げることができる。

【0027】

適用されるハイドロキシアパタイトの被覆量については、本発明品の粉体全組成の重量、特に基体、ハイドロキシアパタイト及び酸化亜鉛の全重量に対して好ましくは5～30重量%程度、より好ましくは5～20重量%程度、更に好ましくは8～15重量%程度が選択される。被覆量が5%未満の場合では吸着量が少な過ぎ肌を清潔に保持するのに不十分である。また、30重量%を超えて被覆しても、被覆した割合に対して吸着量の増加が期待できないばかりか肌上での滑りも変わらない。ハイドロキシアパタイトの被覆層の厚みについては特に制限は無いが、好ましくは0.05～10 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ 程度が選択される。尚、基体粒子の表面上を（多くの）ハイドロキシアパタイト粒子で被覆して層を構成することができる。その場合のハイドロキシアパタイト粒子の形状については、針状が好ましく、その場合には、長径として、平均値で、好ましくは0.1～10 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ 程度、更に好ましくは0.1～2 $\mu\text{m}$ 程度、及び短径として、平均値で、好ましくは0.01～0.06 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは0.01～0.04 $\mu\text{m}$ 程度、更に好ましくは0.02～0.04 $\mu\text{m}$ 程度が選択される。更に、ハイドロキシアパタイトについては、その粒子表面の細孔径が、平均値で、1～5nm程度の多孔質なものにすることができる。

【0028】

基体表面にハイドロキシアパタイトを被覆した後、ハイドロキシアパタイト被覆層の表面に酸化亜鉛を被覆させることができる。被覆させる酸化亜鉛として結晶性が高い酸化亜鉛を使用した場合には、遊離脂肪酸の吸着量が低く、皮脂を固化させる皮脂固化能も低いので、被覆させる（使用する）酸化亜鉛として、低結晶性酸化亜鉛又は非晶質酸化亜鉛或いはその混合物を使用することが好適である。尚、本発明においては、ハイドロキシアパタイト層の表面上に形成される酸化亜鉛層として、ハイドロキシアパタイト粒子で構成された層の表面上を（多くの）酸化亜鉛粒子で被覆して層を構成することができる。その場合の粒子径としては、平均粒子径で表して、好ましくは0.001～1 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは

0.01～0.05  $\mu\text{m}$  程度、更に好ましくは0.01～0.03  $\mu\text{m}$  程度が選択される。また、酸化亜鉛の比表面積としては105～500  $\text{m}^2/\text{g}$  程度、より好ましくは120～300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは140～180  $\text{m}^2/\text{g}$  程度が選択される。また、酸化亜鉛も焼成工程や熱処理工程により、粒生長がみられたり、表面吸着サイトの減少、また結晶化度が高くなり、吸着量の低下がみられるので熱処理工程を避けた液相中で酸化亜鉛を製造する方法によって製造することが好ましい。

#### 【0029】

尚、低結晶性酸化亜鉛において「低結晶性」とは、小さな結晶の無数の乱雑な配向の中で結晶面が綺麗に並んでいない状態を云う。一つ一つの微結晶の色々な配向（並び方）と結晶サイズの大きさによりX線回折ピークの幅が決まってくる。結晶サイズが大きい場合には、光散乱が小さく、逆に結晶サイズが小さい場合にはピークの幅がブロードになる。結晶サイズはシェラー（Scherrer）の式で求めることができる。この式においては、数値が1000 Åを超えるとその信頼性は欠けてくるが、低結晶性酸化亜鉛は結晶性酸化亜鉛と比較して明らかに結晶サイズが小さいことが分かっている。

#### 【0030】

非晶質酸化亜鉛について「非晶質」とは、結晶格子（原子の周期的配列）が殆んど認められない固体の状態か、原子の周期的配列がある程度あってもX線回折像を与えないような固体と定義される。

#### 【0031】

皮脂組成は性別や年齢によっても異なるが、（株）資生堂の調査結果によれば、女性の場合、遊離脂肪酸量：7～13%程度、スクワレン：11～17%程度、ロウ類：14～17%程度、トリグリライド：47～55%程度、ジグリセライド：3～5%程度、モノグリセライド：0.7～1.2%程度、ステリンエステル類：1.4～1.5%程度、遊離ステリン類：1.4～1.5%程度が含有されている。したがって、化粧くずれを防止するには皮脂組成中の遊離脂肪酸の7～13%程度のみを吸着しても他の多くの皮脂成分が肌上に残留し、化粧くずれを防止するには不十分であり、分泌される他の皮脂成分をも吸着又は固化或い

は固定化させ、皮脂の流動化を防止する必要がある。

#### 【0032】

本発明の粉体は、従来品（上記特許文献3の粉体等）に比して、皮脂組成中の遊離脂肪酸を特異的により多く吸着し、皮脂の融点の低下を防止すると共に、他の皮脂成分であるジグリセライドやトリグリセライド、エステルに対する吸着作用と皮脂固化能との相互作用と、より高い遊離脂肪酸の吸着能とにより、より高い皮脂固化能を発揮することができ、この点で特に優れた特徴を有している。また、本発明の粉体によれば強固な化粧膜を形成させ化粧くずれを防止すると共に、皮脂の酸化により生成する過酸化物に対する吸着性と、抗菌力を有しているため、肌の清潔性を保持することができる。更に、本発明の粉体を化粧料として使用した場合、得られた（形成された）化粧膜は透明性に優れ、かつ肌の分光曲線と同一パターンを示し、化粧の仕上がりが不透明感を有したり、白っぽい粉浮きした化粧の仕上がりにとはならず、ソフトフォーカス効果を有し、化粧効果面でも肌に密着感、肌色が明るく均一な素肌感を与え、使用感も、通常、化粧料に用いられる鱗片状粉体と同等のものとなる。特に、従来品において改善することが期待されていた化粧持ちの向上、「てかり」現象の抑制、使用感の向上等、化粧料としての性質（化粧効果）を改善することができる。

#### 【0033】

本発明の粉体に使用される酸化亜鉛の量は、粉体の全組成（重量）中、特に基体、ハイドロキシアパタイト及び酸化亜鉛の全重量に対し好ましくは10～50重量％程度であり、より好ましくは15～30重量％程度であり、更に好ましくは15～20重量％程度である。10重量％未満では固化に要する時間が約2分以上かかり、更には、複合粉体の表面が不飽和脂肪酸や皮脂を吸着して柔らかいゲル構造を形成しており十分な化粧持ちが得難い。50重量％を超えた場合、塗布時の使用感は変わらないが、相互作用により皮脂固化時間を2分以上要するようになって固化能が低下する傾向がみられ、フィラーとしての効果を出し難いので好ましくない。

#### 【0034】

本発明の粉体においては、特に基体とハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛との



組成比率（重量）に関して、好ましくは20～85：5～30：10～50、より好ましくは50～80：5～20：15～30、更に好ましくは65～77：8～15：15～20が選択される。

#### 【0035】

本発明の粉体に表面処理を施すこともできる。その表面処理方法としては、フッ素処理、シリコーン処理、金属石ケン処理、レシチン処理、コラーゲン処理、エステル処理、キトサン処理、ラウロイルリジン処理、アクリル・シリコーン共重合体処理、トリメチルシロキシケイ酸処理、寒天処理、フロロ・変性シリコーン処理等があるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。また、これ等の一種又は二種以上の表面処理方法を選択して実施することができる。特に表面処理剤としては、本発明において不飽和脂肪酸の吸着量の低下が生じ難い表面処理剤を選択することが好ましく、また本発明の粉体が従来の粉体の成形性にも優れていることを踏まえると、粉体の充填性の調整等鑑みて、シリコーン処理やフッ素処理を選択することがより好ましい。

#### 【0036】

本発明の粉体を製造する場合特に困難は無く、例えば下記の方法により製造することができる。

#### 【0037】

基体を分散させた液体に酢酸カルシウムを加えて85℃で加温した後、水酸化ナトリウムと第二リン酸ナトリウムの混合溶液を加えpH値を9～10程度に調整する。その後、水酸化ナトリウム溶液を加えpH値を11～12程度に調整し85℃程度に保持し熟成する。熟成終了後、冷却し反応溶液を60℃程度に設定する。60℃になった時点で、5N水酸化ナトリウム溶液を加えpH値を12程度に調整し、次いで1M塩化亜鉛溶液及び5N水酸化ナトリウム溶液を同時滴下しながらpH値を12程度に保持する。その後、冷却し、濾過、水洗浄を繰り返し、120℃程度で16時間程度乾燥後、これを粉碎すると本発明の粉体を製造することができる。このようにして得られた本発明の粉体は遊離脂肪酸を特異的に吸着すると共に他の皮脂成分をも吸着、固化させ使用感を損なうことなく、更に化粧持ち効果と肌の清潔性、素肌感、抗菌性に優れている。

## 【0038】

したがって、化粧品や医薬品の製剤の原料に好適であり、中でも化粧持ちがよく肌の清潔性を維持し、素肌感が高いことから化粧料用原料として極めて有用である。また、皮脂吸着剤や体臭消臭剤としても使用することができる。

## 【0039】

(本発明の化粧料)

本発明の化粧料は、上記の本発明の粉体を含有することに特徴を有する。本発明の化粧料としては通常の化粧料として知られている剤型であれば、何れも特段の限定を受けずに適用することができる。このような化粧料としては、例えばクリーム、乳液、化粧水、クレンジングジェル、サンカムローション等基礎化粧料、固形状油中水型及び固形状水中油型化粧料、アンダーメイクアップ、Tゾーン用乳液、油中水、水中油等のクリーム又は乳液、乳化型ファンデーション（乳液、又はクリームタイプ）、パウダーファンデーション、油性ファンデーション、ゲル状ファンデーション等のファンデーション等のベースメイクアップ化粧料、アイシャドウ、油中水型睫毛化粧料、リップクリーム、ルージュブラッシャー、コンシーラー、リップグロス、リップカラー、ネイルカラー等のポイントメイクアップ料、タルカムパウダー、カラミンローション、ベビーパウダー、ボディパウダー、消臭パウダー、制汗パウダー、フレグランスパウダー、フェースパウダー等のパウダー製品、その他ピールオフパック、泥パック、ゲルパック等のパック製品、トニック、シャンプー、リンス等の頭髮製品、石けん、浴用剤に適用することができる。更に、濡れティッシュ、脂取紙、メイク落とし等にも適用することができる。特に、メイクアップ化粧料と基礎化粧料や、制汗用化粧料（特に、消臭用化粧料等）をより好ましく例示することができる。これは、本発明の粉体には消臭効果や、抗菌性もあり、本発明の粉体を化粧料に使用したときに遊離脂肪酸や皮脂成分の吸着力が高く、化粧持ちがよく、かつ素肌感に優れるためである。

## 【0040】

本発明の粉体を化粧料中に配合する場合、その配合量については、化粧料の種類に応じて適宜選択することができ、特に制限は無い。一般には、全化粧料中に

好ましくは、0.01～90重量%程度、より好ましくは0.05～50重量%程度、更に好ましくは0.1～30重量%程度配合することができる。

#### 【0041】

本発明の粉体には、通常の化粧料で用いられている成分を配合することができる。このような成分としては、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、セレシン、スクワラン、流動パラフィン等の炭化水素類、セタノール、ステアリルアルコール、オレインアルコール等の高級アルコール類、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸類、牛脂、オリーブ油類等のトリグリセライド類、ミリスチン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ミリスチン酸イソプロピル等のエステル類、グリセリン、1,3ブチレングリコール等の多価アルコール類、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等の界面活性剤、エタノール、その他カルボキシビニルポリマーやカルボキシメチルセルロースナトリウム等の増粘剤や防腐剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、色素、粉体類を例示することができる。

#### 【0042】

(皮脂吸着剤)

本発明には皮脂吸着剤も含まれ、特にヒトの皮脂成分を吸着、固化或いは固定化する目的で使用する場合はこの発明に該当する。したがって、上記化粧料もこの皮脂吸着剤に含まれる。化粧料とは別に制汗剤として使用することもできる。皮脂吸着剤に配合する前記粉体の含有量については適宜選択可能であり、化粧料以外に使用する場合でも前記化粧料での配合量が参考となる。

#### 【0043】

(体臭消臭剤)

通常は、化粧料中に配合して、体臭等動物、特にヒトの皮膚を介して汗や微生物の作用等により発する不快な臭い成分を吸着、固化或いは固定化して臭いを減じることができる。本発明においてはこのように皮膚その他を通じて特にヒトの体から発する臭い成分の少なくとも1種を吸着、固化して臭いを減じるために使用する物質(剤)である。化粧料への使用については前記説明の通りであるが、特に消臭剤或いは防臭剤として慣用され又は知られている処方(非特許文献4等

参照。)を利用して行うことができる。本発明の粉体の配合量については、剤型等の種類により適宜選択することができるが、通常は前記化粧料において示した配合量が参考にされる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

以下、実施例、比較例及び対照例により本発明を詳細に説明する。

#### 【0045】

##### (実施例1) 粉体の製造-1

反応容器中で、精製水200.0mlにセリサイト(平均粒子径:  $8\mu\text{m}$ 、板状晶)152gを分散させ、この分散液に酢酸カルシウム51.84gを加えて85℃まで加温した。85℃になった時点で精製水320mlに水酸化ナトリウム9.6gとリン酸第二ナトリウム25.7gを溶解させた溶液を加えてpH値を9.4に調整した。その後、これに精製水226mlに水酸化ナトリウム2.26gを溶解させた溶液を加えてpH値を11.4に調整し、1時間反応熟成を行った。熟成が終了した時点で、60℃まで冷却し、5N水酸化ナトリウム溶液を224.3ml用いpH値を12に保持しながら1M塩化亜鉛溶液を560.7ml滴下した。滴下が終了した時点で冷却し、濾過、水洗浄を繰り返し実施し、120℃で16時間乾燥後、粉碎し本発明の粉体を製造した。

#### 【0046】

##### (実施例2～4及び比較例1) 粉体の製造-2～5

上記実施例1における各成分の使用量について、下記表1の実施例2の欄に記載の各成分の使用量に替える以外は、何ら変更することなく、実施例1に示す方法を実施し、本発明の粉体を製造した(実施例2)。次に、下記表1の実施例3、実施例4又は比較例1の欄に記載の各成分の使用量に基づいて、前記同様に実施して各種の粉体を製造した(実施例3及び4並びに比較例1)。なお、酸化亜鉛の含有率(重量%)については、蛍光X線分析等により求めることができる。

#### 【0047】

【表 1】 各種粉体の製造における各成分の配合量（使用量）

成 分		実施例 1 (酸化亜鉛 20%*含有品)	実施例 2 (酸化亜鉛 15%*含有品)	実施例 3 (酸化亜鉛 10%*含有品)	実施例 4 (酸化亜鉛 30%*含有品)	比較例 1 (酸化亜鉛 5%*含有品)
精製水(セリサイト分散時)(ml)		2000	2000	2000	2000	2000
セリサイト(平均粒子径: 8 $\mu$ m, 板状晶)(g)		152	171	190	121.6	190
酢酸カルシウム(g)		51.84	58.32	64.8	41.5	64.8
水酸化ナトリウム第二ナトリウム水溶液	精製水(ml)	320	360	400	284.2	400
	水酸化ナトリウム(g)	9.6	10.8	12	8.5	12
	リン酸第二ナトリウム(g)	25.7	28.9	32.12	22.8	32.12
水酸化ナトリウム水溶液	精製水(ml)	226	243	270	187.6	270
	水酸化ナトリウム(g)	2.26	2.43	2.7	1.89	2.7
5N水酸化ナトリウム溶液(ml)		224.3	177.6	124.3	404.6	59.2
1M塩化亜鉛溶液(ml)		560.7	444.0	310.8	1011.5	148.0

\* 重量%

【0048】

(実施例 5) 各種粉体の各種評価試験

(試験方法)

## A. オレイン酸及び人工皮脂の吸着量

人工皮脂の吸着量については、下記のようにして測定した。

300ml のビーカーに試料 5.0g を精秤し、油脂は人工皮脂の 50.0g を精秤した。ここで、人工皮脂が半固体状であれば加温し完全に溶解して精秤す

る。各々精秤した試料をマグネチックスターラーで30分間強力に攪拌し、32℃の恒温室に18時間静置した。恒温室から試料を取り出し石油エーテル100mlを加え30分間攪拌した後、濾過した。この操作を3回繰り返し、80℃で乾燥した後、試料を精秤し、500℃で4時間保持、焼成し、その試料の減量分から吸着量を求めた。尚、オレイン酸の吸着量の測定については、上記人工皮脂の吸着量の測定における人工皮脂をオレイン酸に替える以外は、何ら変更することなく、前記同様に実施することにより測定した。

#### 【0049】

##### B. 脂肪酸固化能（固化開始時間）

50mlのビーカーにオレイン酸3.6gを精秤し、その中に試料1.0gを入れ、マグネチックスターラーで10分間強力に攪拌均一混合する。その混合液を静置し、試料の入ったビーカーを傾斜させ流動化するが、ビーカーを元の静置状態に戻した時、この傾斜した時の変形した形を保持した時までの時間を固化能（固化開始時間）とした。

#### 【0050】

##### C. 動摩擦係数

カトーテック社製の摩擦感テスターを用い、感圧部と粉体表面を3往復させた時の値を求めた（摩擦感テスターKES-SE、カトーテック社製使用。）。

尚、動摩擦係数の測定は、オレイン酸の吸着前後について行った。

#### 【0051】

##### D. 吸油量

ガラス板に試料5.0gをとり、皮脂類似成分としてスクワランを滴下しヘラで均一に練りながら、試料が一つの固まりとしてまとまったところを終点とし、その時までに滴下したスクワランの量をその試料の吸油量（ml/100g）とした。

#### 【0052】

（各種粉体についての評価試験結果）

実施例1～4及び比較例1についての吸油量、粉体の比表面積、オレイン酸吸着量、人工皮脂吸着量及び脂肪酸固化能（固化開始時間）、オレイン酸吸着前後

の動摩擦係数の測定結果を下記表 2 に示す。また、 $m^2$  当りのオレイン酸及び人工皮脂の吸着量を下記表 2 の値（比表面積の値と、オレイン酸及び人工皮脂の吸着量の値）から求め、これらを下記表 3 に示す。

## 【0053】

【表 2】 各種粉体についての評価試験結果

試 料	粉体中の酸化亜鉛の含有率(重量%)	吸油量 (ml/100g)	比表面積 ( $m^2/g$ )	オレイン酸吸着量 (mg/g)	人工皮脂吸着量 (mg/g)	固化開始時間	動摩擦係数 ( $\times 10^3$ )	
							オレイン酸 吸着前	オレイン酸 吸着後
比較例 1	5	123	17.6	215.6	220.9	2 分 13 秒	264	2.30
実施例 3	10	117	18.5	568.3	581.2	1 分 2 秒	2.93	1.42
実施例 2	15	117	19.0	972.5	994.3	30 秒	2.89	1.20
実施例 1	20	117	19.6	1227.0	1247.0	0 秒 (瞬時)	2.82	1.02
実施例 4	30	113	19.3	1754.0	1828.0	35 秒	2.92	1.25

## 【0054】

【表 3】  $m^2$  当りのオレイン酸及び人工皮脂の吸着量

試 料	粉体中の酸化亜鉛の含有率(重量%)	$m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量(mg/g)	$m^2$ 当りの人工皮脂の吸着量(mg/g)
比較例 1	5	12.2	12.5
実施例 3	10	30.7	31.4
実施例 2	15	51.1	52.3
実施例 1	20	62.6	63.6
実施例 4	30	90.8	94.7

## 【0055】

上記表 2 の吸油量、比表面積、オレイン酸吸着量、人工皮脂吸着量及び脂肪酸固化能（固化開始時間）、オレイン酸吸着前後の動摩擦係数の結果について評価

すると、何れの評価項目においても本発明品（実施例 1～4 で得られた粉体）が比較品よりも優れていることが分かる。

#### 【0056】

本発明品（実施例 1～4 で得られた粉体）の吸油量は、一般にフィラーとして配合される粉体の吸油量の 90～120 と比較した場合、このフィラーを配合した粉体の給油量の範囲内にある。したがって、本発明品（実施例 1～4 で得られた粉体）は、通常のフィラーと同様に適用できる。

#### 【0057】

オレイン酸の吸着量について比較した場合、比較例 1 で得られた粉体、即ち粉体中の酸化亜鉛の含有量が 5 重量%の粉体のオレイン酸の吸着量は 215.6 であり、これに対し、粉体中の酸化亜鉛の含有量が 10 重量%の粉体、即ち実施例 3 で得られた粉体のオレイン酸の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体の約 2.6 倍、粉体中の酸化亜鉛の含有量が 15 重量%の粉体、即ち実施例 2 で得られた粉体のオレイン酸の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体の約 4.5 倍、粉体中の酸化亜鉛の含有量が 20 重量%の粉体、即ち実施例 1 で得られた粉体のオレイン酸の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体の約 5.7 倍、粉体中の酸化亜鉛の含有量が 30 重量%の粉体、即ち実施例 4 で得られた粉体のオレイン酸の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体の約 8.1 倍である。したがって、本発明品（実施例 1～4 で得られた粉体）、即ち粉体中の酸化亜鉛の含有量が 10～30 重量%と増量された粉体の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体よりも極めて高くなることが分かる。

#### 【0058】

人工皮脂の吸着量の値は、何れの粉体においてもオレイン酸の吸着量の値と略同等である。したがって人工皮脂の吸着量について比較した場合には、上記オレイン酸の吸着量について比較した場合と同様に、本発明品（実施例 1～4 で得られた粉体）における人工皮脂の吸着量は、比較例 1 で得られた粉体よりも極めて高くなることが分かる。

#### 【0059】

固化開始時間について比較した場合、比較例 1 で得られた粉体ではオレイン酸



が固化するまでに2分13秒(133秒)要しているが、実施例3で得られた粉体では1分2秒(62秒)であり、約半分の時間でオレイン酸が固化している。特に実施例1で得られた粉体では瞬時にオレイン酸が固化している。したがって、粉体中の酸化亜鉛の含有量を増やしたときには、固化開始時間が明らかに短くなることが分かる。尚、実施例1で得られた粉体では固化したオレイン酸は非常に硬いワックス状態であった。

#### 【0060】

動摩擦係数の測定について、その測定方法は前述した通りであり、測定機器にはカトーテック社製の摩擦感テスターKES-SEを用いた。化粧品に一般的に用いられる粉体であるセリサイトは、最も使用感の良いものとされており、その動摩擦係数の値は $2.23 \times 10^{-1}$ MIUである。その他化粧品に用いられる粉体として代表的なマイカの動摩擦係数の値は $2.85 \times 10^{-1}$ MIUであり、また化粧品に用いられる複合粉体の動摩擦係数の値は $2.96 \times 10^{-1}$ MIU~ $3.30 \times 10^{-1}$ MIU程度である。本発明の粉体(実施例1~4で得られた粉体)の動摩擦係数の値は、オレイン酸の吸着前において、 $2.8 \times 10^{-1}$ MIU~ $2.9 \times 10^{-1}$ MIU程度であり、通常粉体として化粧品に用いられているマイカと同等である。したがって、本発明の粉体は使用感において良好であることが分かる。

#### 【0061】

オレイン酸の吸着後の粉体における動摩擦係数の値は、比較例1で得られた粉体では、 $2.3 \times 10^{-1}$ MIUであり、本発明の粉体では $1.0 \times 10^{-1}$ MIU~ $1.4 \times 10^{-1}$ MIU程度であることから、本発明の粉体が非常に滑らかな感触を有していることが分かる。したがって、本発明の粉体が肌に塗布され、皮脂を吸着した後は、経時変化後であっても、肌に滑らかさを付与すると共に、肌にべたつき感を与えることなく、さらさら感を与えることが分かる。

#### 【0062】

上記表3に示す $m^2$ 当りのオレイン酸及び人工皮脂の吸着量の結果について評価すると、比較例1で得られた粉体の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量に対し、実施例3で得られた粉体の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量は、約2.5倍、実施例

2で得られた粉体の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量は、約4.1倍、実施例1で得られた粉体の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量は、約5.1倍、実施例4で得られた粉体の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量は、約7.1倍である。したがって、本発明品（実施例1～4で得られた粉体）の $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量は、何れも比較例1で得られた粉体よりも極めて高くなることが分かる。また、 $m^2$ 当りの人工皮脂の吸着量の値についても、上記 $m^2$ 当りのオレイン酸の吸着量について比較した場合と同様に、本発明品（実施例1～4で得られた粉体）における $m^2$ 当りの人工皮脂の吸着量は、何れも比較例1で得られた粉体よりも極めて高くなることが分かる。

#### 【0063】

（実施例6）酸化亜鉛の粒子径と固化開始時間の関係

（混合粉体の製造）

下記成分（a）～（c）を混合することにより混合粉体を製造した（試料1）

:

（a）セリサイト（平均粒子径： $8\mu\text{m}$ 、板状晶） 190g；

（b）下記調製方法により得られたハイドロキシアパタイト 37.3g；及び

（c）微細酸化亜鉛（SEM観察により測定した粒子径 $d=0.3\mu\text{m}$ ） 12g。

#### 【0064】

（ハイドロキシアパタイトの調製）

反応容器中で、精製水2000mlに酢酸カルシウム64.8gを加えて85℃まで加温した。85℃になった時点で精製水400mlに水酸化ナトリウム12gとリン酸第二ナトリウム32.12gを溶解させた溶液を加えてpH値を9.4に調整した。その後、これに精製水270mlに水酸化ナトリウム2.7gを溶解させた溶液を加えてpH値を11.4に調整し、1時間反応熟成を行った。熟成が終了した時点で、60℃まで冷却してハイドロキシアパタイトを得た。

#### 【0065】

次に、上記試料1における微細酸化亜鉛（SEM観察により測定した粒子径 $d=0.3\mu\text{m}$ ）について、下記表4の試料2又は3の欄に記載の酸化亜鉛に替える以外は

、何ら変更することなく、前記同様に実施して各種の混合粉体を製造した（試料 2 及び 3）。

#### 【0066】

【表 4】 試料 1 ～ 3 の製造において使用した酸化亜鉛

試料	酸化亜鉛
1	微細酸化亜鉛 ( $d^*1=0.3$ )
2	超微粒子酸化亜鉛 (FINEX45 <sup>*2</sup> ) ( $d^*1=0.02$ )
3	超微粒子酸化亜鉛 (FINEX75 <sup>*2</sup> ) ( $d^*1=0.01$ )

\* 1 : SEM観察により測定した粒子径 (単位:  $\mu m$ )

\* 2 : 堺化学製

#### 【0067】

(試験方法)

上記製造方法により得られた各試料について、脂肪酸固化能（固化開始時間）を測定した。尚、このときには、前記実施例 5 における脂肪酸固化能の測定方法と同一の方法を実施することにより固化開始時間を測定した。その結果を下記表 5 に示す。

#### 【0068】

【表 5】

試 料	固化開始時間
1	2 時間以上
2	2 時間以上
3	6 0 分 8 秒

#### 【0069】

上記表 5 に示すように、酸化亜鉛の粒子径が大きい場合には、オレイン酸は 2 時間以上経過した後でも固化しなかった。尚、固化時間（固化開始時間）の測定は 2 時間までとした。この結果（表 5）から、固化開始時間は酸化亜鉛の粒子径に影響される。即ち、混合粉体において、酸化亜鉛の粒子径が  $0.02 \mu m$  以上

の場合では、固化時間を2時間以上要すると推測されるが、酸化亜鉛の粒子径（平均粒子径）が $0.01\mu\text{m}$ の場合では約半分の時間で固化する。以上のことから、酸化亜鉛（平均粒子径）の粒子径も固化速度に影響する一つの要因と考えられる。

### 【0070】

（実施例7）本発明の粉体及び比較品と、混合粉体（下記対照例1～5）との固化開始時間についての比較

（粉体の製造（対照例1～5））

上記実施例6における製造方法にしたがって、対照品（混合粉体；対照例1～5）を製造した。このとき、各成分及びその使用量については、下記表6の通りに変更して各粉体を製造した。また、ハイドロキシアパタイトの調製においても、各成分及びその使用量について下記表7の通りに変更して行った。ただし、酸化亜鉛については、超微粒子酸化亜鉛（FINEX75）（SEM観察により測定した粒子径 $d=0.01\mu\text{m}$ ）を使用した。尚、実施例1と対照例1、実施例2と対照例2、実施例3と対照例3、実施例4と対照例4、及び比較例1と対照例5のそれぞれにおいて、酸化亜鉛の含有率が同一となっている。

### 【0071】

【表6】 各混合粉体の製造における各成分の使用量

成 分	対照例1(酸化亜鉛 20%*含有品)	対照例2(酸化亜鉛 15%*含有品)	対照例3(酸化亜鉛 10%*含有品)	対照例4(酸化亜鉛 30%*含有品)	対照例5(酸化亜鉛 5%*含有品)
セリサイト(平均粒子径: $8\mu\text{m}$ 、板状晶)(g)	152	171	190	121.6	190
ハイドロキシアパタイト(g)	29.8	33.7	37.4	23.9	37.3
超微粒子酸化亜鉛 (FINEX75) (SEM 観察により測定した粒子径 $d=0.01\mu\text{m}$ ) (g)	45.4	36.1	25.3	62.4	12.0

\* 重量%

【0072】

【表7】 ハイドロキシアパタイトの調製における各成分の使用量

成 分		対照例 1 (酸 化亜鉛 20%* 含有品)	対照例 2 (酸 化亜鉛 15%* 含有品)	対照例 3 (酸 化亜鉛 10%* 含有品)	対照例 4 (酸 化亜鉛 30%* 含有品)	対照例 5 (酸 化亜鉛 5%* 含有品)
精製水(ml)		2000	2000	2000	2000	2000
酢酸カルシウム(g)		58.32	64.8	41.5	64.8	51.84
水酸化ナトリウム溶液	精製水(ml)	320	360	400	284.2	400
	水酸化ナトリウム(g)	9.6	10.8	12	8.5	12
	リン酸第二ナトリウム(g)	25.7	28.9	32.12	22.8	32.12
水酸化ナトリウム溶液	精製水(ml)	226	243	270	187.6	270
	水酸化ナトリウム(g)	2.26	2.43	2.7	1.89	2.7

\* 重量%

【0073】

(試験方法)

上記対照例 1～5 において得られた粉体について、脂肪酸固化能（固化開始時間）を測定した。尚、このときには、上記実施例 5 における脂肪酸固化能の測定方法と同一の方法を実施することにより固化開始時間を測定した。その結果を下記表 8 に示す。

【表 8】 実施例 1～4 及び比較例 1、並びに対照例 1～5 の固化開始時間

	複合粉体				
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
酸化亜鉛の含有量(重量%)	20	15	10	30	5
固化開始時間	0 秒(瞬時)	30 秒	1 分 2 秒	35 秒	2 分 13 秒
	混合粉体				
	対照例 1	対照例 2	対照例 3	対照例 4	対照例 5
酸化亜鉛の含有量(重量%)	20	15	10	30	5
固化開始時間	13 分 24 秒	実施せず	25 分 48 秒	5 分 54 秒	60 分 8 秒

## 【0074】

上記表 8 に示すように、実施例 1～4 及び比較例 1 において得られた粉体（複合粉体）は、対照例 1～5 において得られた粉体（混合粉体）よりも固化開始時間が短い。特に、前記したように本発明の粉体（実施例 1～4）は比較例 1 と比べても固化開始時間が短い。したがって、本発明の粉体における組成と同一の組成を単に混合する構成よりも、基体の表面上にハイドロキシアパタイト層を接して存在させ、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に酸化亜鉛層を接して存在させるという構成の方が固化能において優れており、特に本発明の複合粉体が固化能において極めて優れていることが分かる。このことは、複合粉体の三層構造においてセリサイトのスペーサー効果でハイドロキシアパタイトが一次粒子としてセリサイトに固定化され、更にハイドロキシアパタイトのスペーサー効果で超微粒子酸化亜鉛が一次粒子としてハイドロキシアパタイトに固定化されているため、このハイドロキシアパタイトに吸着した未固化の不飽和脂肪酸又は皮脂は、ハイドロキシアパタイトのスペーサー効果で一次粒子化され、このハイドロキシアパタイトと隣接する超微粒子酸化亜鉛の吸着、固化作用と連動し、スムーズに固化が進行するために固化速度が速いと推測される。一方、混合粉体では、上記ハイドロキシアパタイトの調製方法で生成したハイドロキシアパタイトや市販品

の超微粒子酸化亜鉛が凝集しており、これ等はセリサイトの中に散在している状態になっている。即ち不飽和脂肪酸又は皮脂を吸着し未固化状態の凝集したハイドロキシアパタイトと、不飽和脂肪酸や皮脂を吸着、固化した状態の凝集した超微粒子酸化亜鉛とがセリサイトの中で散在している状態であり、このように凝集したハイドロキシアパタイトと凝集した超微粒子酸化亜鉛の間では不飽和脂肪酸又は皮脂の吸着、固化作用がスムーズに進行しないため固化速度が遅いと考えられる。即ち、液相反応により生成する複合粉体において発揮されている、一次粒子としてハイドロキシアパタイトを固着し、その粒子の持つ性質や機能を高めるというセリサイトの効果が、混合粉体においては発揮されていないだけでなく、ハイドロキシアパタイトと超微粒子酸化亜鉛間のプロセス（不飽和脂肪酸又は皮脂の吸着、固化作用）を阻害するために、固化速度が遅くなっていると推測される。

#### 【0075】

（実施例 8）パウダーファンデーションの製造

下記表 9 の組成に基づいて、下記製法によりパウダーファンデーションを製造した。

#### 【0076】

【表 9】 パウダーファンデーションの組成 (単位: 重量部)

成 分		配合量
粉体 成分	実施例 1 で得られた粉体*	13.5
	チッ化ホウ素	3.0
	シリコーン処理セリサイト	15.3
	レシチン処理セリサイト	7.0
	アミノ酸処理セリサイト	5.0
	フッ素処理セリサイト	11.0
	(ジメチコン/ビニルジメチコン/メチコン)	7.0
	クロスポリマー	
	ナイロンパウダー	7.0
	シリコーン処理酸化チタン	16.0
	シリカ処理珪砂	0.4
	シリカ処理黄酸化鉄	2.2
	シリカ処理鉄黒	0.4
	メチルパラベン	0.2
油剤 成分	スクワラン	1.20
	固形パラフィン	1.04
	ワセリン	2.00
	ステアリン酸	0.64
	ジメチルポリシロキサン	5.48
	トリ・2・エチルヘキサン酸グリセライド	1.60
	d- $\delta$ -トコフェロール	0.04

\*実施例 1 で得られた粉体に、メチルヒドロジェンをイソプロピルアルコールに溶解させたものを入れ、均一に濡らした後、加熱、冷却して得られたものを用いた。

【0077】

(パウダーファンデーションの製法)



上記粉体成分をヘンシェルミキサーで混合した後、取り出して粉碎機に移し、粉碎した。この粉碎物をヘンシェルミキサーに移し、これに予め加熱混合しておいた油剤成分の混合物を加えてコーティングを行った。その後、粉碎機を使用して解砕した。得られた解砕物を金型に詰め加圧成形し目的とするパウダーファンデーションを得た。

### 【0078】

(実施例9) ローションの製造

下記表10の組成に基づいて、下記製法によりローションを製造した。

### 【0079】

【表10】 ローションの組成 (単位: 重量部)

成 分		配合量
A相	グリセリン	5
	1, 3-ブチレングリコール	5
	カルボキシビニルポリマー	0.5
	水酸化カリウム	微量
	コレウス抽出物	0.3
	モノイソステアリン酸デカグリセリル	1
	トリイソステアリン酸デカグリセリル	0.5
	エタノール	1
	POE (40) 硬化ヒマシ油	0.5
	海藻エキス粉末	0.2
	トリメチルグリシン	3
B相	ベントナイト	0.2
	実施例3で得られた粉体	1.0
	香料	0.2
	精製水	to 100.0

### 【0080】

(ローションの製法)

精製水にベントナイトを分散させた後、得られた分散液に実施例 3 で得られた粉体を分散させ、更に香料を加えて、B 相とした。この B 相の混合物に、予め混合しておいた上記 A 相の成分の混合物を加え、混合攪拌した後、得られた混合物を容器に充填して目的とするローションを得た。

# 【0081】

(実施例 10) 口紅の製造

下記表 11 の組成に基づいて、下記製法により口紅を製造した。

# 【0082】

【表 11】 口紅の組成 (単位: 重量部)

成 分		配合量
A 成分	キャンデリラワックス	2
	パラフィンワックス	6
	セレシン	1
	実施例 2 で得られた粉体*	10
	ワセリン	3
	精製ラノリン	10
	リンゴ酸ジイソステアリル	20
	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	30
	スクワラン	10
B 成分	赤色 202 号	4
	黄色 4 号 A1 レーキ	2
	酸化チタン	2

\* 実施例 2 で得られた粉体を、水溶性アミノ酸塩を溶解させた水相に分散させた後、水溶性無機塩を滴下し、更にその後濾過、乾燥して得られたもの (アミノ酸処理物) を用いた。

# 【0083】

(口紅の製法)

上記A成分の原料を加熱融解して均一に混合した後、予め混合させた上記色材原料（B成分）を添加した。得られた混合物を加熱状態でディスパーで均一に分散させた後、脱泡し、得られた分散液を型に流し込み、目的とする口紅を製造した。

# 【0084】

（実施例11）粉白粉の製造

下記表12の組成に基づいて、下記製法により粉白粉を製造した。

# 【0085】

【表12】 粉白粉の組成（単位：重量部）

成 分		配合量
A成分	ミリスチン酸亜鉛	3
	ジステアリン酸カルシウム処理タルク	14
	シリコーン処理焼成マイカ	13
	実施例4で得られた粉体*	40
	球状メチルシロキサン網状重合粉末	3
	酸化アルミニウム被覆雲母チタン	2
	オルガノポリシロキサン粉末	15
	酸化鉄	2
	チッ化ホウ素	1
	N-アシル化リジン	2
B成分	トリスオクタ酸グリセリン	2
	流動パラフィン	1
	スクワラン	2

\*実施例4で得られた粉体を、メチルエチルケトンに溶解させたパーフルオロアルキルシランに加え、均一に攪拌した後、熱処理をし、更にその後冷却して得られたもの（フッ素処理物）を用いた。

# 【0086】

（粉白粉の製法）

上記A成分をナウターミキサーで混合した後、取り出して粉碎機に移し粉碎した。この粉碎物をヘンシェルミキサーに移した後、予め混合しておいた上記B成分の混合物を加え、攪拌した。その後、得られた混合物を粉碎機で解砕し、この解砕物を容器に詰め目的とする粉白粉を得た。

【0087】

(実施例12) 乳液の製造

下記表13の組成に基づいて、下記製法により乳液を製造した。

【0088】

【表 13】 乳液の組成 (単位: 重量部)

成 分		配合量
A相	デカメチルシクロペンタシロキサン	16.5
	ステアリン酸	1.2
	プロピルパラベン	0.2
	$\delta$ -トコフェロール	0.02
	シヨ糖脂肪酸エステル	1.2
	マイクロクリスタリンワックス	0.25
	ジステアリン酸ソルビタン	0.8
	ポリグリセリンポリオキシブチレンステアリルエーテル	0.3
	モノイソステアリン酸グリセリル	0.5
	モノステアリン酸グリセリル	1.5
	モノステアリン酸ポリエチレングリコール	0.35
	セスキオレイン酸ソルビタン	0.4
	実施例1で得られた粉体*	2.5
	タルク	10
	酸化チタン	5.0
B相	1,3-ブチレングリコール	2.0
	グリセリン	4.0
	エチルパラベン	0.2
	キサントガム	0.05
	L-アルギニン	0.4
	精製水	52.63

\*実施例1で得られた粉体に、レシチンを熱湯にて溶解させて得られる溶解物を加え、均一に混合して得られたもの（レシチン処理物）を用いた。

【0089】

(乳液の製法)

上記A相の成分の混合物を80℃で溶解、均一に分散させた。次に、均一に混合したB相の成分の混合物を80℃に加温し、このB相の混合物をA相の混合物に加えて攪拌して乳化した。その後、得られた混合物を40℃まで冷却し、容器に充填して目的とする乳液を得た。

### 【0090】

(実施例13) 養毛料の製造

下記表14の組成に基づいて、下記製法により養毛料を製造した。

### 【0091】

【表14】 養毛料の組成 (単位: 重量部)

成 分		配合量
A相	精製水	38.0
	塩化ピリドキシン	0.05
	クエン酸	0.15
	クエン酸ナトリウム	0.10
	1,3-ブチレングリコール	2.0
	実施例1で得られた粉体	0.2
B相	フェニルエチルアルコール変性アルコール	52.2
	酢酸dl- $\alpha$ -トコフェロール	0.1
	メントール	0.1
	塩化ジフェンヒドラミン	0.1
	ジエトキシエチルアジペート	3.0
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.0
	精製水	3.0

### 【0092】

(養毛料の製法)

予め各成分を溶解、分散させた上記A相の混合物に、予め各成分を溶解させた上記B相の混合物を加えて、均一に攪拌混合した後、得られた混合物を容器に充填し目的とする養毛料を得た。

## 【0093】

(実施例 14) 体臭消臭剤の製造

下記表 15 の組成に基づいて、下記製法により体臭消臭剤を製造した。

## 【0094】

【表 15】 体臭消臭剤の組成 (単位: 重量部)

成分 No.	成 分	配合量
1	シリコーン処理タルク	38.0
2	実施例 1 で得られた粉体	40.0
3.	環状ジメチルポリシロキサン	20.0
4	オクタン酸セチル	1.0
5	トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリル	1.0

## 【0095】

(体臭消臭剤の製法)

上記成分 1 及び 2 をヘンシェルミキサーで混合した後、粉碎機で粉碎した。得られた粉碎物をヘンシェルミキサーに移し、油相成分である上記成分 3～5 の混合液を加えて、攪拌混合を行った。その後、粉碎機で粉碎し目的とする体臭消臭剤を製造した。

## 【0096】

(実施例 15) オレイン酸及び人工皮脂の吸着量

前記実施例 8 で得られたパウダーファンデーションについてオレイン酸及び人工皮脂の吸着量を測定し、先行商品と比較した。尚、このときには、上記実施例 5 に記載されたオレイン酸及び人工皮脂の吸着量の測定方法と同一の方法を実施することにより固化開始時間を測定した。その結果を下記表 16 に示す。

## 【0097】

【表 16】 本発明品及び各種先行商品のオレイン酸及び人工皮脂の吸着量

試料	オレイン酸吸着量 (mg/g)	人工皮脂吸着量 (mg/g)
本発明品 (実施例 8)	451.2	356.9
先行商品 (A)	77.2	54.5
先行商品 (B)	289.7	70.4
先行商品 (C)	66.9	63.9
先行商品 (D)	86.6	96.6

## 【0098】

オレイン酸と人工皮脂の両方の吸着量に高い値を示したのは本発明品 (実施例 8) であった。オレイン酸 (遊離脂肪酸) のみを特異的に吸着するのは先行商品 (B) と本発明品の 2 種であった。特に本発明品は上記先行商品の中で最もオレイン酸吸着量の高い先行商品 (B) よりも明らかにオレイン酸の吸着量が高いことが分かる。また、同様に、人工皮脂の吸着では本発明品が明らかに先行商品よりも優れていることが分かる。

## 【0099】

## (実施例 16) 使用性評価

実施例 8 で得られたパウダーファンデーションについて評価を行った。比較品 (比較例 2) として、実施例 8 の組成において使用する粉体成分のうち、実施例 1 の粉体を全てシリコーン処理セリサイトに置き換えて、それ以外は何ら変更することなく実施例 8 と同様の方法に基づいて製造したパウダーファンデーションを用いた。評価方法については、専門パネル 6 名が実使用し、使用後下記の評価項目について下記基準を用いて 5 段階評価で行った。

## 【0100】

## (評価基準)



	1	2	3	4	5
化粧持ち		悪い	⇔		良い
透明感		ない	⇔		ある
のび		悪い	⇔		良い
仕上りの美しさ		美しくない	⇔		美しい
密着性		ない	⇔		ある
つきの均一性		悪い	⇔		良い
5時間経過後の					
肌のさらさら感		ない	⇔		ある

## 【0101】

(評価結果)

評価項目	実施例 8	比較例 2
化粧持ち	4.9	1.0
透明感	4.2	4.2
のび	3.6	3.8
仕上りの美しさ	4.8	2.5
密着性	4.6	2.4
つきの均一性	4.5	2.1
5時間経過後の 肌のさらさら感	5.0	1.0

## 【0102】

以上から、本発明のパウダーファンデーションは、化粧持ちや仕上りの美しさ等、化粧効果において極めて優れていることが分かる。

## 【0103】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来品に比して、化粧持ちの向上、「てかり」現象の抑制、使用感の向上等、化粧料としての性質（化粧効果）、遊離脂肪酸（特に不飽和脂

肪酸) 及び皮脂の吸着性及び固化能においてより優れた粉体を提供することができる。また、この粉体は化粧品に好適である。更に、この粉体を使用しこのように優れた効果を有する化粧品や皮脂吸着剤も提供することができる。更に、本発明の粉体には体臭成分を吸着、固化或いは固定化する作用もあり、これを使用して体臭消臭剤を提供することもできる。

故に、本発明は工業上、特に化粧品分野において極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

従来の優れた皮脂吸着性等を有するハイドロキシアパタイト及び酸化亜鉛を含む複合粉体を更に改良した粉体、即ち化粧料としての性質（化粧効果）や、不飽和脂肪酸や皮脂の吸着性が更に改良された粉体を提供する。

【解決手段】

化粧料の粉体に使用可能な基体と、当該基体の表面上に接して存在するハイドロキシアパタイト層と、当該ハイドロキシアパタイト層の表面上に接して存在する酸化亜鉛層とを有する粉体であって、当該粉体の全重量に対し、前記ハイドロキシアパタイトを5～30%（重量）、前記酸化亜鉛を10～50%（重量）、それぞれ含有する粉体が上記課題を解決する。また、化粧料に使用するのに好適である。この粉体は、化粧料以外に皮脂吸着剤、体臭消臭剤等としても有用である。

【選択図】

なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 4 1 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 1 0 2 4 7 0 0 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 6 月 2 8 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 埼玉県さいたま市大字代山原の下 7 0 5 番地の 1  
氏 名 三好化成株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 1 7 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 埼玉県さいたま市緑区大字代山原ノ下 7 0 5 番地の 1  
氏 名 三好化成株式会社